

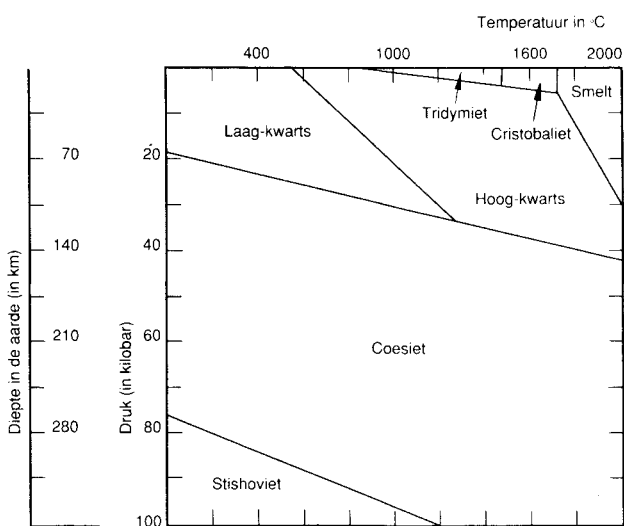
Niet alle SiO₂ heet kwarts

door Ernst A.J. Burke
Faculteit der Aardwetenschappen
Vrije Universiteit Amsterdam

Inleiding

Van de verbinding SiO₂, siliciumdioxide, zijn meer dan tien polymorfe modificaties bekend: atomen van silicium en zuurstof kunnen zich in dezelfde verhouding ordelijk rangschikken in meer dan tien verschillende kristalstructuren. De bekendste en meest voorkomende SiO₂-mineralen zijn laag-kwarts, tridymiet en cristobaliet. Deze diverse kristalstructuren van SiO₂ kunnen niet overal of tegelijkertijd voorkomen, want hun ordening is stabiel bij verschillende omstandigheden van druk en temperatuur. Afb. 1 is een fasendiagram van SiO₂: de verschillende gebieden in het druk-temperatuur diagram zijn de stabiliteitsvelden van de meest voorkomende SiO₂-fasen. Bij lage druk is laag-kwarts (ook wel als α-kwarts aangeduid in de literatuur) stabiel tot 573 °C, en hoog-kwarts (β-kwarts) tot 870 °C. Het stabiliteitsveld van kwarts omvat praktisch alle omstandigheden van druk en temperatuur in de aardkorst en in de bovenmantel. Daarom is kwarts ook een van de meest voorkomende mineralen, en wel in de meest uiteenlopende gesteenten in de vorm van zeer veel macro- en microkristallijne variëteiten.

De hoge-temperatuur polymorfen van SiO₂, tridymiet en cristobaliet, zijn slechts stabiel bij relatief lage druk. In de natuur worden deze beide mineralen dus aangetroffen in gesteenten die bij zeer hoge temperatuur maar ook bij lage druk gevormd worden, zoals in vulkanische gesteenten die aan het aardoppervlak uit magma kristalliseren. Fraaie kristallen van tridymiet en cristobaliet vindt men in micromounts van gesteenten uit bv. de Eifel (Duitsland).



Afb. 1. Fasendiagram van SiO₂; de gebieden geven aan bij welke omstandigheden van druk en temperatuur de verschillende mineralen stabiel zijn.

De SiO₂-polymorfen coesiet en stishoviet kunnen alleen bij extreem hoge druk gevormd worden, bv. bij de inslag van meteorieten (enig voorkomen van stishoviet), in kimberlietpijpen en in gesteenten die zeer diep in de aardkorst geweest zijn tijdens gebergtevorming.

Polymorfe omzettingen

Er zijn twee typen van polymorfe omzettingen, de overgangen van de ene kristalstructuur naar een andere zonder wijziging in de chemische samenstelling. Er zijn omzettingen waarbij slechts een geringe verplaatsing in de structuur gebeurt zonder doorbreking van bindingen, en er zijn omzettingen waarbij een volledige verbouwing nodig is om van de ene structuur naar de andere te kunnen gaan.

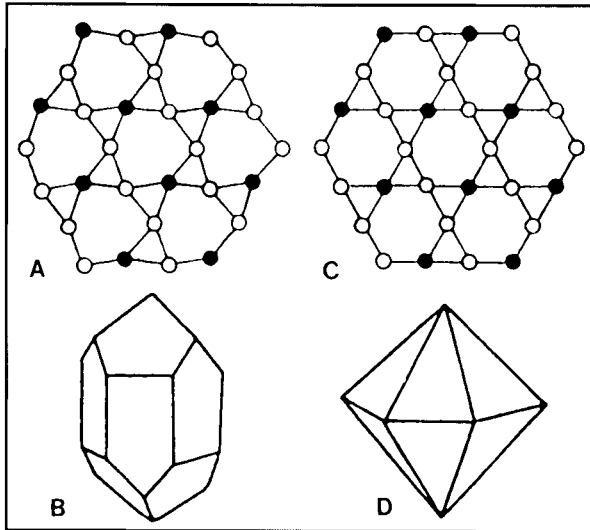
Beide typen van polymorfe omzettingen komen voor bij SiO₂. De omzetting van laag-kwarts naar hoog-kwarts, en omgekeerd, is een omzetting met slechts geringe verplaatsing: de omzetting gebeurt altijd en onmiddellijk, en wel bij exact 573 °C (bij een druk van 1 atm.) Hoog-kwarts kan dus niet bij lage temperatuur voorkomen: alle kwarts die wij zien heeft de inwendige structuur van laag-kwarts (afb. 2). Als SiO₂ boven 573 °C kristalliseert, neemt het bij vrije groei wel de typische kristalvorm aan van hoog-kwarts (de hexagonale dipiramide); bij daling van de temperatuur (afkoeling van het gesteente) zet bij 573 °C de inwendige structuur zich onmiddellijk om naar laag-kwarts, maar de uitwendige vorm blijft bestaan: die kan niet meer veranderen omdat het proces zich in vaste toestand afspeelt.

De omzettingen van cristobaliet naar tridymiet en van tridymiet naar hoog-kwarts, respectievelijk bij 1470 °C en 870 °C, zijn van het verbouwingstype, waarbij veel energie nodig is om de bindingen tussen silicium- en zuurstofatomen te verbreken om een nieuwe structuur te kunnen vormen. Deze omzettingen gaan dan ook vaak niet door omdat de afkoeling in de vulkanische gesteenten, waarin tridymiet en cristobaliet gevormd worden, zeer snel gebeurt: beide mineralen blijven dan metastabiel in deze gesteenten bestaan, tridymiet als dunne hexagonale plaatjes alsmede twee- en drielingen daarvan, cristobaliet als kleine octaëders. Tridymiet en cristobaliet hebben net als kwarts hoog-laag omzettingen, de α-β-omzetting van tridymiet gebeurt bij ca. 120-140 °C, en die van cristobaliet bij ca. 268 °C.

Nog meer SiO₂-structuren

“Keatiet” is een naam die gebruikt wordt voor een tetragonale modificatie van SiO₂ die alleen synthetisch bekend is; eigenlijk mag die naam dus helemaal niet gebruikt worden, want deze structuur komt in de natuur niet voor.

“Moganiet” is een naam die in 1984 gegeven is aan een nieuwe SiO₂-structuur die voorkomt als microkristallijne holtevuilingen in de Mogan ignimbrietformatie op Gran Canaria. Later is vastgesteld dat “moganiet” in praktisch ieder monster van microkristallijne kwarts aanwezig is. In handstukken is dit materiaal niet te onderscheiden van chalcedoon. Men heeft van alles gedaan om deze structuur zo goed mogelijk te beschrijven, maar men heeft nooit ernstige pogingen gedaan om deze fase officieel als mineraal erkend te krijgen. Daarom mag de naam “moganiet” eigenlijk niet gebruikt worden.



Afb. 2. Laag-kwarts en hoog-kwarts. De structuren van laag-kwarts (A) en hoog-kwarts (C) kunnen in elkaar omzetten, bij 573 °C en 1 atmosfeer, via een geringe verplaatsing van de bouwelementen: er moeten geen bindingen doorbroken worden. De symmetrie van de hoog-kwarts is regelmatig dan die van de laag-kwarts: hoog-kwarts heeft een zeshoekige symmetrie, laag-kwarts daarentegen een driehoekige. De kristalvormen van beide mineralen zijn dan ook verschillend: laag-kwarts vormt meestal prisma's met aan elk uiteinde 3 vlakken van de rhomboëdervorm (B), terwijl hoog-kwarts zeshoekige dubbele piramiden vormt (D).

Melanophlogiet is wel een officiële mineraalnaam voor een SiO₂-modificatie, die o.a. voorkomt op zwavelkristallen van Agrigento op Sicilië, maar deze fase is geen zuiver SiO₂, zij bevat organische verbindingen van koolstof, waterstof en zwavel.

SiO₂ zonder structuur

Er zijn twee SiO₂-modificaties die amorf zijn, zij hebben geen geronde interne structuur. De minst bekende van de twee is lechatelieriet (beter uitspreekbaar als men weet dat de naam afkomstig is van de Franse chemicus Le Chatelier): dit is in principe een glas met een hoog gehalte aan SiO₂, maar met wisselende samenstelling. Lechatelieriet ontstaat vooral door bliksemingslag in SiO₂-rijk zand in de vorm van fulgurieten (bliksembuizen), maar het komt ook voor in holten in lava's en in meteorietkraters. Opaal is de meer bekende vorm van amorf SiO₂. Opaal heeft dus geen kristalstructuur, het bestaat uit een dichte stapeling van kleine bolletjes van SiO₂; de ruimte tussen de bolletjes wordt ingenomen door lucht of water, het watergehalte van opaal ligt meestal tussen 4 en 9 %, maar kan oplopen tot 20 %. De diameter van de SiO₂-bolletjes is tussen de 1500 en 3000 Å (= 0,15-0,30 micrometer); in edelopaal hebben de bolletjes in grote domeinen ongeveer dezelfde diameter, zodat zichtbaar licht in zijn spectrale kleuren gesplitst wordt door breking langs deze regelmatige ordening van bolletjes.

Literatuur

Na de verschillende veldspaten is kwarts het meest voorkomende mineraal in de aardkorst, en omdat kwarts in veel verschillende vorm- en kleurvariëteiten optreedt, wordt in ieder mineralogieboek flink wat ruimte gebruikt voor de beschrijving van de volledige SiO₂-groep. Als men echter wat meer wil weten dan de algemene heden die op de gewoonlijk 5 tot 10 pagina's in die boeken over kwarts en consorten staan, is men aangewezen op een van de volgende monografieën, de weinige die naar mijn weten over dit onderwerp bestaan.

C. Frondel (1962): The System of Mineralogy, Vol. III: Silica Minerals. John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 334 p.

R. Rykart (1971): Bergkristall, Form und Schönheit alpiner Quarze. Ott Verlag, Thun, 248 pp. (2. Auflage, 1977).

R. Rykart (1989): Quarz-Monographie: Die Eigenheiten von Bergkristall, Rauchquarz, Amethyst und anderen Varietäten. Ott Verlag, Thun, 413 p.

P.J. Heany, C.T. Prewitt & G.V. Gibbs, *Editors* (1994): Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications. Mineralogical Society of America, Washington, Reviews in Mineralogy, Vol. 29, 606 p.

De boeken van Frondel en van Heany *et al.* zijn zonder meer van hoog wetenschappelijk niveau, de beide boeken van Rykart zijn duidelijk meer voor de hobbyist geschreven. Het boek van Frondel is echter alleen maar antiquarisch voor veel geld verkrijgbaar, en het 1971-1977 boek van Rykart waarschijnlijk ook. Het boek van Heany *et al.* is met zijn prijs van \$ 28 werkelijk een koopje. Het 1989 boek van Rykart kost ca. f 90, eveneens een koopje voor het gebodene.

De SiO₂-groep in Gea

Ondanks het feit dat kwarts een van de meest voorkomende mineralen in de aardkorst is (ca. 20 volume-%), heeft Gea in zijn 30 jaargangen niet erg veel aandacht aan de SiO₂-groep besteed. Hier volgen in chronologische volgorde artikelen waarin bepaalde aspecten van mineralen van de SiO₂-groep belicht werden.

Vol. 4, nr. 3 (1971), p. 57: In zijn eerste artikel van een lange serie over het systematisch verzamelen van mineralen beschrijft Wilfred Moorer kwarts, chalcedoon en opaal.

Vol. 7, nr. 2 (1974): Dit is het eerste nummer van Gea met kleurenfoto's; een ervan is een praas (groene kwarts) door Herman van Dennebroek verzameld op Elba.

Vol. 8, nr. 3 (1975), p. 51-52: Jan-Hessel Brons beschrijft de belangrijkste kwartsvormen uit rekspleten in de Alpen en de groei van fantoomkwarts.

Vol. 8, nr. 4 (1975), p. 77-79: Opaal en zijn variëteiten door gemmoloog Coomans.

Vol. 15, nr. 2 (1982), p. 54-56: Naar aanleiding van een foto van kwarts op de voorplaat van dit nummer geeft Burke uitleg over gestreepte kristalvlakken.

Vol. 17, nr. 1 (1984): Alweer kwarts op de voorplaat, een prachtige Tessiner kwarts. Op p. 48-52 een groot artikel van Paul Tambuysen over alpiene kwartskristallen en over de morfologie van kwarts.

Vol. 18, nr. 3 (1985): Het dikke nummer over kristalvormen. De wet van Steno wordt uitgelegd aan de hand van kwartskristallen (p. 90-92), en de habitus van kwartskristallen wordt duidelijk gemaakt op p. 116 (alles van mijn hand).

Vol. 20, nr. 2 (1987): Ik ben alweer aan de beurt, nu over polymorfie, o.a. binnen de SiO₂-groep (p. 51-52).

Vol. 21, nr. 3 (1988): Een van de meest artistieke voorplaten ooit van Gea, fantastische insluitsels in kwarts van Berbes (Spanje), naar aanleiding van een artikel door Touret & Burke over insluitsels (p. 61-70).

Vol. 21, nr. 4 (1988): Alweer een plaatje van een voorplaat, deze keer van opaal ter illustratie van een artikel van Boy Hendriks (p. 95-99), dat een vervolg kreeg in Vol. 22, nr. 3 (1989), p. 87-90.

Vol. 22, nr. 2 (1989): Voorplaat van agaath in verband met een artikel van Joke Stemvers over het voorkomen van agaath rond Idar-Oberstein (p. 44-49).

Vol. 22, nr. 4 (1989), p. 94-97: Ik leg uit waarom kwarts swingt door zijn piezo-elektriciteit.

Vol. 24, nr. 3 (1991), voorplaat; p. 73-77: Een artikel van Burke & Cong: het voorkomen van de hoge-druk SiO₂-modificatie coesiet.

Vol. 24, nr. 4 (1991), voorplaat en p. 110-120: Een groot artikel van Touret over chalcedoon in de lithofysen van de Esterel, geïllustreerd met talrijke kleurenfoto's.

Vol. 25, nr. 3 (1992), p. 69-79: Alweer een lang artikel over het ontstaan van microkristallijne kwarts, nu over agaath door Michael Landmesser, met veel toelichtende kleurenfoto's.

Vol. 26, nr. 3 (1993), p. 93-97: Voor de historisch geïnteresseerden beschrijft Rudolf Rykart de geschiedenis van het begrip kristal aan de hand van kwarts.

Vol. 30, nr. 2 (1997) Burke: Niet alle SiO₂ heet kwarts.